UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE AUTOXYDATION VON HEXADECEN-(1)- UND RICINUSÖL-EMULSIONEN (O/W)

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von
Mohamed El-Shanaoui
aus Tanah-Dakahlia (Ägypten)

Basel – 1971
Econom – Druck A.Bloch, Basel

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE AUTOXYDATION VON HEXADECEN-(1)- UND RICINUSÖL-EMULSIONEN (O/W)

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von
Mohamed El-Shanaoui
aus Tanah-Dakahlia (Ägypten)

Basel – 1971
Econom – Druck A.Bloch, Basel

Genehmigt von der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von

Herrn Prof. Dr. K. Leupin
und
Frau Prof. Dr. I. Tschudi- Steiner

Basel, den 8. Juni 1971 Prof. Dr. H.P. Laubscher
Dekan

Herrn El-Shanaoui wurde von der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät am 8. Juni 1971 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 8. Juni 1971 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

" Untersuchungen über die Autoxydation von Hexadecen-(1)- und Ricinusoel- Emulsionen (O/W "

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel.
2. in der Universitätsbibliothek Basel.
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

UNIV. LEIDEN BIBL.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. K. Leupin, gebührt mein aufrichtiger Dank für Beratung und wertvolle Unterstützung.

Wir stellten uns die Aufgabe zu untersuchen, wie sich in O/W-Emulsionen unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen Sauerstoffaufnahme und Peroxidzahl in ein und derselben Versuchscharge zueinander verhalten, und wie sich die Verwendung verschiedener Emulgatoren auswirkt.

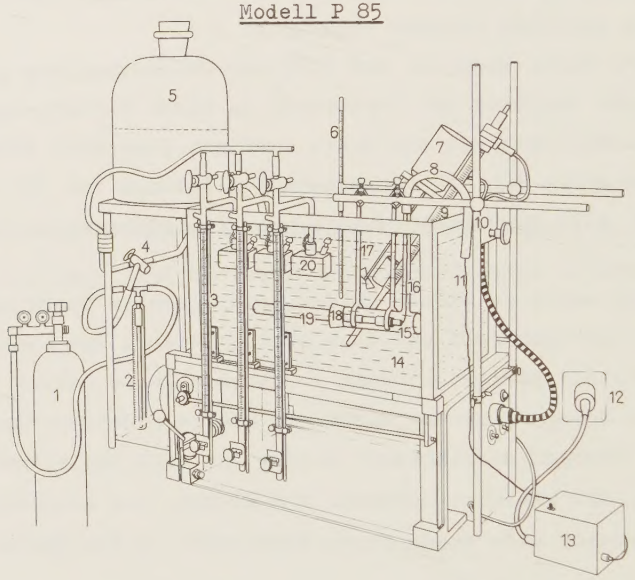
I. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Zur Beschleunigung der Alterung und zur Beobachtung ihres Verlaufes wurde folgende Methode verwendet:
Energiezufuhr durch Erwärmen auf 50°C und UV-Bestrahlung unter gleichzeitiger Begasung mit Sauerstoff in einer Warburg-Apparatur. Die Manometergefässe aus Quarz verfügen über eine Strahlendurchlässigkeit für die verwendete Wellenlänge von 254 nm von ca. 50%. Alle Emulsionen wurden bei Zimmertemperatur hergestellt:
Der Emulgator wurde in Wasser gelöst, die disperse Phase hinzugefügt, gut durchgemischt und dann homogenisiert. Das Phasenvolumenverhältnis Emulgatorlösung : disperse Phase betrug 1:1. Mischung und Homogenisierung wurden im gleichen Gefäss vorgenommen, die Homogenisierungszeit betrug für alle Emulsionen je fünf Minuten mit gleicher Drehzahl pro Minute. Die eventuell mit-einemulgierte Luft wurde durch Evakuieren im Exsikkator entfernt.
Während sechsstündiger Bestrahlung mit zwei UV-Hanauer-Tauchlampen (Niederdruckbrenner NK 6/20), gleichzeitigem Erwärmen auf 50°C und unter ständiger Sauerstoffzufuhr in der Warburg-Apparatur wurde stündlich die verbrauchte Menge Sauerstoff gemessen und die Peroxidzahl bestimmt (Inhalt je Gefäss 2,5 ml bzw. 5 ml). Die Resultate der Sauerstoffaufnahme wurden auf 760 mm Hg und 0°C bezogen. Als Peroxidzahl wurde die Definition der Pharmakopoea Helv. V, Suppl. secund., übernommen. Sie lautet: "Unter Peroxidzahl versteht die Pharmakopöe die Anzahl cm^3 0,002 N Natriumthiosulfat, die verbraucht werden, um das von 1 g Fett oder fettem Oel aus Jodwasserstoff freigesetzte Jod zu reduzieren". Zur Peroxidzahlbestimmung wässriger

Emulgatorlösungen bzw. Emulsionen verwendeten wir als Lösungsmittel -wie schon Tadros und andere- Isopropanol. Es bietet den Vorteil, dass während der Titration keine Trennung der Schichten stattfindet. Vorversuche mit Zugabe steigender Mengen Wassers haben uns gezeigt, dass mit noch etwas grösseren Wasseranteilen gearbeitet werden kann, ohne dass eine Störung erfolgt.

Versuchsanordnung mit dem Warburg-Apparat

Modell P 85



1) Sauerstoffpumpe
2) Messzylinder mit destilliertem Wasser
3) Thermobarometer
4) Gasverteiler
5) Dest. Wasser
6) Kontrollthermometer
7) Thermostat
8) Gummischlauch
9) Kontaktthermometer
10) Stativ
11) UV-Anschluss
12) Elektrischer Anschluss
13) Streufeld-Transformator
14) Thermostatenbad
15) Glasrohr
16) Glasrohr
17) Klammer
18) Gummistopfer
19) UV-Niederdrucklampe
20) Reaktionsgefäss aus Quarz

II. UNTERSUCHUNGSOBJEKTE

E m u l g a t o r e n

Natriumlaurat aus Laurinsäure (Fluka AG, Buchs, SG, CH).
Saponin (E. Merck AG).
Komplexemulgator, 30% Natriumlaurylsulfat und 70% Zetylalkohol.
Aerosol OT, Na-bis(aethyl-2-hexyl)sulfosuccinat .
Texapon*) L 100 (reines Natriumlaurylalkoholsulfat).

Wir untersuchten zuerst die eigene Autoxydationsanfälligkeit dieser Emulgatoren in wässriger Lösung.

Peroxidzahlen

Auch nach sechsstündiger Bestrahlung und gleichzeitiger Begasung mit Sauerstoff bei 50°C wurde in Texapon L 100 - und Natriumlaurat-Lösung kein Peroxid nachgewiesen.
Im Gegensatz dazu zeigten die drei anderen Emulgatorlösungen einen allerdings geringen Peroxidgehalt und zwar in der Reihenfolge

Komplexemulgator < Aerosol OT < Saponin

Sauerstoffverbrauch

Natriumlaurat- und Texapon L 100-Lösungen verbrauchten keinen Sauerstoff.

Aerosol OT- und Komplexemulgatorlösungen zeigten eine geringe, Saponinlösung die höchste Sauerstoffaufnahme (vgl. Tabellen No. 1, 2 und 3).

Als Erklärung für die geringe Autoxydationsbereitschaft der Emulgatorlösungen können die verhältnismässig niedrigen Versuchstemperaturen angenommen werden. Die von uns verwendeten

---

*) An dieser Stelle möchten wir der Firma Henkel International GmbH, Düsseldorf, D., für die uns freundlicherweise unentgeltlich zur Verfügung gestellte Substanz herzlich danken.

Emulgatoren bestehen aus gesättigten oder vorwiegend gesättigten Verbindungen. Für die nicht katalysierten Reaktionen des Sauerstoffs mit gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen sind im allgemeinen hohe Temperaturen erforderlich (45) z.B. von mindestens 100° - 110°C.

Lipophile Flüssigkeiten

Als solche wählten wir:

Hexadecen-(1) (Firma Fluka AG, Buchs, SG-CH), frei von höheren Homologen und hydrierten Produkten.

Ricinusöl Ph. Helv. V (Girafe).

Im Gegensatz zum Hexadecen-(1), das zu Beginn der Versuche keine Peroxide enthielt, konnte kein peroxidfreies Ricinusöl erhalten werden.

Gleichzeitig wurden Blindproben mit lipophiler Flüssigkeit plus Wasser, aber ohne Verwendung eines Emulgators durchgeführt (vgl. Tabellen No. 6 und 7).

Aus der Betrachtung der Ergebnisse der Peroxidzahlen und des Sauerstoffverbrauchs aus den Tabellen No. 4 und 5 ist ersichtlich, dass Hexadecen-(1) nach sechsstündiger Alterung eine höhere Sauerstoffaufnahme als gleiche Volumina Ricinusöl zeigte. Ob das durch einen Gehalt des Ricinusöls an antioxydativ wirkendem Tocopherol (78) (79) erklärt werden kann, bleibe dahingestellt.

Aus dem Vergleich der Molekulargewichte des Hexadecen-(1) (MG= 224,43) und des Ricinusöls (MG ca. 920) ergibt sich, dass das Molekulargewicht von Ricinusöl das ca. 4,1-fache von Hexadecen-(1) beträgt. Da beide eine Doppelbindung enthalten, kann in grobem Vergleich angenommen werden, dass in der Gewichtseinheit das Verhältnis der durch eine Doppelbindung labilisierten Stellen von Ricinusöl und Hexadecen-(1) etwa 1:4 beträgt.

Die Ergebnisse der Blindversuche mit lipophiler Phase plus Wasser (ohne Emulgator), verglichen mit der Alterung von rei-

nem Hexadecen-(1) bzw. Ricinusöl (ohne Wasser und Emulgator) lassen eine Verzögerung der Sauerstoffaufnahme erkennen, was mit der Feststellung von Spetsig (24) und Tadros (23) übereinstimmt. Sauerstoff ist bei der Versuchstemperatur in Wasser in geringerem Masse löslich als in Oel (68) (69). Die Oelphase ist je nach Schüttelintensität nur teilweise mit dem gasförmigen Sauerstoff, sonst mit dem sauerstoffarmen Wasser in Kontakt.

Zum Vergleich derselben Konzentration an Hexadecen-(1) pro totale Flüssigkeit (5 ml, worin 2,5 ml Hexadecen-(1), haben wir Versuche mit einem Gemisch von Hexadecen-(1) + Hexadecan 1 + 1 durchgeführt. Wie aus den Tabellen No. 6 und 8 ersichtlich, zeigte interessanterweise die homogene Mischung Hexadecen-(1) + Hexadecan 1 + 1 nach sechsstündiger Behandlung eine geringere Sauerstoffaufnahme als Hexadecen-(1) + Wasser 1 + 1 (ohne Emulgator).

Als Erklärung könnte angenommen werden, dass die totale Grenzfläche des Hexadecen-(1) im Gemisch Hexadecen-(1) + Wasser 1 + 1, die der direkten Einwirkung des gasförmigen Sauerstoffs ausgesetzt ist, bedeutend grösser ist als in der homogenen Mischung Hexadecen-(1) + Hexadecan 1 + 1, da die Schüttelfrequenz im Warburg-Apparat nicht ausreicht, um aus der groben Mischung Hexadecen-(1) + Wasser 1 + 1 ein einigermassen homogen disperses System wie in einem Gemisch von Hexadecen-(1) + Hexadecan 1 + 1 entstehen zu lassen. Der grösste Teil des Hexadecens-(1) im Hexadecen-(1)-Wassergemisch schwimmt obenauf und ist damit in direkter Berührung mit dem gasförmigen Sauerstoff.

E m u l s i o n e n

Alle von uns verwendeten Emulsionen setzten sich aus nur drei Bestandteilen zusammen, aus lipophiler Flüssigkeit als innerer Phase, Wasser und O/W-Emulgator.

Innere Phase		50,0 g
Emulgator		2,5 g
Destilliertes Wasser	ad	100,0 g

Die Emulsionen von Hexadecen-(1) bzw. Ricinusöl, hergestellt mit den auf ihre Autoxydationsanfälligkeit untersuchten Emulgatoren, wurden wiederum im Warburg-Apparat bei 50°C unter UV-Bestrahlung und gleichzeitiger Sauerstoff-Begasung sechs Stunden gealtert.

Hexadecen-(1)-Emulsionen

Peroxidzahlen

Die Komplexemulgator- und die Aerosol OT-Emulsionen lieferten höhere Peroxidzahlen gegenüber den Natriumlaurat-, Saponin- und Texapon L 100-Emulsionen (vgl. Tabellen No. 9-13).

Sauerstoffverbrauch

Während die Komplexemulgator- und Na-laurat-Emulsionen fast den gleichen Sauerstoffverbrauch zeigten, wiesen Aerosol-OT- und Saponin-Emulsionen einen niedrigeren, die Texapon-Emulsion den niedrigsten Sauerstoffverbrauch auf.

Im Vergleich mit der dispersen Phase, sowohl allein als auch in grober Mischung mit Wasser, zeigten alle untersuchten Emulsionen geringeren Sauerstoffverbrauch und, mit Ausnahme der Komplexemulgator-Emulsion, eine kleinere Peroxidzahl.

Ricinusöl-Emulsionen

Peroxidzahlen

Im Vergleich zu der Komplexemulgator- und der Texapon L 100-Emulsion, die fast die gleichen Peroxidzahlen zeigten, wiesen die Aerosol OT- und die Natriumlaurat-Emulsion eine etwas niedrigere und die Saponin-Emulsion die niedrigste Peroxidzahl auf (vgl. Tab. No. 14-18).

Sauerstoffverbrauch

Während Natriumlaurat- und Texapon 100-Emulsion die gleiche Sauerstoffaufnahme aufwiesen, zeigte die Komplexemulgator-Emulsion die höchste, die Aerosol OT-Emulsion eine geringere, die Saponin-Emulsion dagegen die geringste Sauerstoffaufnahme (vgl. Tab. 14-18). Alle untersuchten echten Emulsionen zeigten geringere Sauerstoffaufnahme und kleinere Peroxidzahlen als die dispersen Phasen sowohl allein als auch in grober Mischung mit Wasser.

Offenbar spielen einerseits die durch das verschiedene Lichtbrechungsvermögen der beiden Phasen neu auftretenden optischen Effekte eine bedeutende Rolle. Man kann sich u.a. vorstellen, dass durch die Reflexion an den nächstgelegenen Kügelchenschichten der dispersen Phase das Eindringen der energiereichen UV-Strahlen ins Innere der Emulsion behindert wird. Ferner könnte eventuell auch der kompakte Emulgatorfilm als mechanischer Schutzwall wirken.

Die Tatsache, dass die Emulsionen, trotz gleicher innerer Phase, Emulgatorkonzentration, Homogenisationszeit und übriger Versuchsbedingungen je nach verwendetem Emulgator verschiedene Autoxydationsbereitschaft zeigen, lässt darauf schliessen, dass der verwendete Emulgator von entscheidender Bedeutung ist. Auf die Frage, ob die gesamte Menge des von den auf ihre Autoxydationsfähigkeit untersuchten Emulsionen aufgenommenen Sauerstoffs sich in den Peroxidzahlen widerspiegelt, kann folgendes gesagt werden:

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird normalerweise eine der höheren Sauerstoffaufnahme proportional höhere Peroxidzahl nicht gefunden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten von früheren Publikationen, u.a. (11) (23) (29) (36) (66), die zum Schluss kamen, dass die Zunahme der Peroxidzahl nicht in allen Stufen der Autoxydation parallel zur Sauerstoff-

aufnahme verläuft. Dafür scheinen folgende Faktoren verantwortlich zu sein:

Wie die Autoren (4) (70) betonen, verlaufen die Hydroperoxidbildung und deren Sekundär-Reaktionen nicht nacheinander, sondern nebeneinander. K. Täufel (70) sieht eine Bestätigung dieser Tatsache darin, dass die beiden den "aktiven Sauerstoff" (Peroxidzahl) und den Gehalt an Carbonyl-Verbindungen (Carbonylzahl) erfassenden analytischen Reaktionen schon in den Anfangsstadien der Autoxydation positiv verlaufen.

Was die Sekundär-Reaktionen der Hydroperoxide betrifft, so kann durch die thermische bzw. katalytische Zersetzung der letzteren ein Abbau erfolgen, was neben der Bildung von niederen Carbonsäuren vor allem zu verschiedenartigen Carbonylverbindungen führt (70). Diese Sekundär-Reaktionen, einschliesslich der möglichen Vorgänge der Autoxypolymerisation, vollziehen sich auf Kosten der primär gebildeten Hydroperoxide, sind also mit einem Verbrauch an "aktivem" Sauerstoff verbunden, der dann der Peroxidzahlbestimmung entgeht. Die Hydroperoxide zerfallen teilweise bereits in der Induktionsperiode (70).

Von Winter (5) wurde bei seinen Untersuchungen über die Haltbarkeit von Oelen und Fetten auch festgestellt, dass ein Gleichbleiben von Peroxidzahlenwerten bei den Oelen mit dem Verschwinden des Sauerstoffs im Zusammenhang steht. Das würde bedeuten, dass die gebildeten Peroxide nur in Gegenwart von Sauerstoff unter Zerfall oder Polymerisation weiterreagieren, andernfalls aber unverändert erhalten bleiben.

Die Veröffentlichungen der letzten Jahre (4-6) (10) (70) (72) lassen deutlich die Tendenz erkennen, neben den Peroxiden auch die entstehenden Aldehyde, d.h. wenigstens einen Teil der Zerfallsprodukte, zu bestimmen. Tatsächlich müsste eine komplette Prüfung des Oxydationszustandes eines Oeles nicht nur die Bestimmung der Peroxide, sondern auch eine solche der Aldehyde, Ketone etc. einschliessen.

Tabelle 1 **S A P O N I N , W A E S S E R I G E L O E S U N G 2,5%** bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / ml bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	4,38	0,19	0,12	2,69	1,69
2 h	7,41	0,33	0,33	7,40	0,01
3 h	13,26	0,59	0,52	11,65	1,61
4 h	19,12	0,85	0,64	14,34	4,78
5 h	26,68	1,19	0,71	15,91	10,77
6 h	34,36	1,53	0,76	17,03	17,33

Tabelle 2 KOMPLEXEMULGATOR, WAESSERIGE LOESUNG 2,5% bei 50° C

Zeit	Gefundene O_2-Aufnahme in µl / ml bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	2,39	0,11	0	0	2,39
2 h	5,89	0,26	0	0	5,89
3 h	6,60	0,29	0,10	2,24	4,36
4 h	9,19	0,41	0,11	2,46	6,73
5 h	11,58	0,52	0,12	2,68	8,90
6 h	14,35	0,64	0,16	3,58	10,77

Tabelle 3

A E R O S O L O T , W A E S S E R I G E L O E S U N G 2,5% bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / ml bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	1,46	0,06	0	0	1,46
2 h	5,07	0,23	0	0	5,07
3 h	7,65	0,34	0,31	6,94	0,71
4 h	12,09	0,54	0,34	7,62	4,47
5 h	19,25	0,86	0,37	8,29	10,96
6 h	26,24	1,17	0,52	11,65	14,59

Tabelle 4 H E X A D E C E N - (1) bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid - Zahl theoret. ent - sprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	92,02	4,10	3,3	73,97	18,05
2 h	204,38	9,12	5,85	131,12	73,26
3 h	313,16	13,97	8,10	181,55	131,61
4 h	443,40	19,78	8,90	199,48	243,92
5 h	571,64	25,50	9,87	221,23	350,41
6 h	705,58	31,48	10,84	242,97	462,61

* Hexadecen-(1)

Tabelle 5

R I C I N U S O E L

bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 1,33	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	49,20	2,19	1,74	39,00	10,20
2 h	91,69	4,09	2,90	65,00	26,69
3 h	147,62	6,59	4,83	108,26	39,36
4 h	212,79	9,49	7,44	166,76	46,03
5 h	288,26	12,86	8,26	185,14	103,12
6 h	386,79	17,26	11,52	258,21	128,58

* Ricinusoel

Tabelle 6 H E X A D E C E N - (1) W A S S E R 1 + 1 bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 — Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid - Zahl theoret. ent - sprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	57,07	2,55	0,41	9,19	47,88
2 h	123,78	5,52	0,84	18,83	104,95
3 h	205,19	9,15	1,46	32,72	172,47
4 h	302,16	13,48	1,51	33,84	268,32
5 h	407,66	18,19	1,76	39,45	368,21
6 h	525,40	23,44	3,59	80,47	444,93

* Hexadecen-(1)

Tabelle 7 R I C I N U S O E L - W A S S E R 1 + 1 bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,55	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	25,33	1,13	0,01	0,23	25,10
2 h	59,77	2,67	0,67	15,02	44,75
3 h	89,88	4,01	1,00	22,42	67,46
4 h	123,69	5,52	2,37	53,12	70,57
5 h	157,53	7,03	2,50	56,04	101,49
6 h	191,12	8,53	2,57	57,61	133,51

* Ricinusoel

Tabelle 8 HEXADECEN-(1) HEXADECAN 1 + 1 bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid – Zahl theoret. entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	22,48	1,00	0,79	17,71	4,77
2 h	46,65	2,08	1,17	26,22	20,43
3 h	73,72	3,29	1,20	26,90	46,82
4 h	104,26	4,65	1,40	31,38	72,88
5 h	135,92	6,06	2,74	61,41	74,51
6 h	171,69	7,66	3,58	80,24	91,45

* Hexadecen-Hexadecan 1 + 1

Tabelle 9 N A T R I U M L A U R A T - H E X A D E C E N - (1) E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid – Zahl theoret. ent – sprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	45,77	2,04	0,52	11,65	34,12
2 h	101,96	4,55	1,07	23,98	77,98
3 h	161,74	7,22	1,20	26,90	134,84
4 h	221,46	9,88	1,47	32,95	188,51
5 h	286,66	12,79	1,72	38,55	248,11
6 h	353,04	15,75	1,76	39,45	313,59

* Hexadecen-(1)

Tabelle 10 SAPONIN, HEXADECEN-(1) EMULSION bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 — Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid - Zahl theoret. ent - sprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	20,5	0,91	0,29	6,50	14,00
2 h	46,81	2,09	0,55	12,33	34,48
3 h	79,69	3,55	0,62	13,90	65,79
4 h	115,46	5,15	0,88	19,72	95,74
5 h	155,49	6,94	1,40	31,38	124,11
6 h	197,12	8,79	1,60	35,86	161,26

* Hexadecen-(1)

Tabelle 11 K O M P L E X E M U L G A T O R - H E X A D E C E N - (1) E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 — Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid - Zahl theoret. entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	46,90	2,09	0,90	20,17	26,73
2 h	105,03	4,68	1,71	38,32	66,71
3 h	167,39	7,47	2,00	44,82	122,57
4 h	231,67	10,33	2,48	55,59	176,08
5 h	293,10	13,08	3,57	80,02	213,08
6 h	359,62	16,04	3,77	84,50	275,12

* Hexadecen-(1)

Tabelle 12 AEROSOL OT HEXADECEN-(1) EMULSION bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid – Zahl theoret. entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	20,41	0,91	0,33	7,39	13,02
2 h	55,89	2,49	1,40	31,37	24,52
3 h	97,53	4,35	1,58	35,41	62,12
4 h	149,27	6,66	1,61	36,08	113,19
5 h	216,71	9,69	3,34	74,86	141,85
6 h	259,09	11,56	3,35	75,08	184,01

* Hexadecen-(1)

Tabelle 13 T E X A P O N L 100 - H E X A D E C E N - (1) E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid – Zahl theoret. ent – sprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	11,07	0,49	0,38	8,51	2,56
2 h	23,00	1,02	0,54	12,10	10,90
3 h	39,12	1,74	0,79	17,70	21,42
4 h	51,07	2,28	1,00	22,41	28,66
5 h	65,84	2,94	1,45	32,50	33,34
6 h	84,02	3,75	1,50	33,62	50,40

* Hexadecen-(1)

Tabelle 14 N A T R I U M L A U R A T - R I C I N U S O E L - E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,75	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	10,65	0,47	0,13	2,91	7,74
2 h	13,89	0,62	0,32	7,17	6,72
3 h	26,15	1,17	0,43	9,63	16,52
4 h	41,03	1,83	0,55	12,32	28,71
5 h	64,65	2,88	0,86	19,27	45,38
6 h	91,02	4,06	1,39	31,15	59,87

* Ricinusoel

Tabelle 15 S A P O N I N , R I C I N U S O E L - E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,74	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	9,22	0,41	0,22	4,93	4,29
2 h	23,76	1,06	0,55	12,33	11,43
3 h	28,92	1,29	0,75	16,81	12,11
4 h	37,49	1,67	0,81	18,16	19,33
5 h	47,14	2,10	0,88	19,73	27,41
6 h	49,36	2,20	1,08	24,21	25,15

* Ricinusoel

Tabelle 16 K O M P L E X E M U L G A T O R - R I C I N U S O E L - E M U L S I O N bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,79	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	22,0	0,98	0,23	5,16	16,84
2 h	52,07	2,32	0,65	14,57	37,50
3 h	89,47	3,99	0,68	15,24	74,23
4 h	104,87	4,68	0,85	19,05	85,82
5 h	124,67	5,56	0,93	20,85	103,82
6 h	145,93	6,51	1,55	34,74	111,19

* Ricinusoel

Tabelle 17 AEROSOL OT-RICINUSOEL-EMULSION bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,75	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	16,95	0,76	0,27	6,05	10,90
2 h	32,65	1,46	0,62	13,89	18,76
3 h	43,82	1,95	0,90	20,17	23,65
4 h	58,39	2,60	1,03	23,08	35,31
5 h	70,00	3,12	1,16	26,00	44,00
6 h	81,54	3,64	1,44	32,27	49,27

* Ricinusoel

Tabelle 18 **T E X A P O N L 100 R I C I N U S O E L - E M U L S I O N** bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl / E* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl abzüglich Anfangswert 0,78	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 - Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	16,87	0,75	0,20	4,48	12,39
2 h	30,07	1,34	0,38	8,52	21,55
3 h	44,73	2,0	0,42	9,41	35,32
4 h	57,20	2,55	0,77	17,26	39,94
5 h	71,13	3,17	1,43	32,05	39,08
6 h	90,93	4,06	1,54	34,52	56,41

* Ricinusoel

Tabelle 19 HEXADECAN ≥ 98% OLEFINFREI bei 50° C

Zeit	Gesamte O_2-Aufnahme in µl/g* bezogen auf 760 mm Hg und 0° C	Der O_2-Aufnahme entsprechende theoretische Peroxidzahl	Experimentell gefundene Peroxidzahl	Der experimentell gefundenen Peroxid-Zahl theoretisch entsprechender O_2 in µl	Differenz zwischen effektiver O_2 – Aufnahme und dem der experim. erhaltenen Peroxid – Zahl theoret. entsprechenden Sauerstoff in µl
0 h	0	0	0	0	0
1 h	12,70	0,57	0,21	4,71	7,99
2 h	27,74	1,24	0,32	7,17	20,57
3 h	41,94	1,87	0,43	9,64	32,30
4 h	54,23	2,42	0,70	15,69	38,54
5 h	68,59	3,06	0,76	17,03	51,56
6 h	83,27	3,71	1,89	42,36	40,91

* Hexadecan

ZUSAMMENFASSUNG

Die Energiezufuhr durch Bestrahlen mit UV unter gleichzeitigem Schütteln ist, wie schon Tadros (23) und Saadat (36) festgestellt haben, bei der Untersuchung von Emulsionen etwas fragwürdig. Die Reflexion der Strahlen, d.h. das Nichteindringen in die Emulsion dürfte das wesentlichste Problem darstellen. Künftige Versuche mit UV-Bestrahlung würden wahrscheinlich vorteilhafter an ruhenden Emulsionen durchgeführt, um exakte Vergleichsbedingungen zu erhalten.

Die grösste Autoxydationsanfälligkeit zeigt die lipophile Phase allein, geringer ist sie in einer groben Mischung mit Wasser (Pseudoemulsion), am geringsten in einer echten O/W-Emulsion.

Gewisse Gesetzmässigkeiten der Haltbarkeit der Emulsionen je nach der Natur des Emulgators können vermutet werden. Trotzdem kann sie vorläufig nicht errechnet werden, sondern die Autoxydationsanfälligkeit ist für alle mit den verschiedenen Emulgatoren hergestellten Emulsionen experimentell zu ermitteln.

Der Vergleich der Molekulargewichte des Hexadecen-(1) und des Ricinusöls (ca. 1:4) ergibt eine mögliche Erklärung für die grössere Sauerstoffaufnahme und höheren Peroxidzahlen gleicher Volumina Hexadecen-(1).

Im übrigen kann wiederum bestätigt werden, dass die Peroxidzahl trotz gleichbleibenden Bedingungen nicht in allen Stufen parallel zur Sauerstoffaufnahme steigt.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) Farmer, E.H., und Sutton, D.A., J. chem., Soc., 119 (1943)

(2) Thaler, H., und Saumweber, W., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63, 945, 1045 (1961)

(3) Brodnitz, M.H., J. Agr. Food, chem., 16, 994 (1968)

(4) Debrus, O.J., Seifen, Oele, Fette, Wachse, 26, 827 (1960)

(5) Winter, E., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 67, 124 (1965)

(6) Von Pezold, H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 61, 1018 (1959)

(7) Kiermeier, F., Fette und Seifen, 48, 326 (1941)

(8) Schmidt, H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 58, 821 (1956)

(9) Schmidt, H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 452 (1958)

(10) Badings, H.T., J. am. oil. chem. Soc., 36, 648 (1959)

(11) Saunders, D.H., Ricciuti, C., und Swern, D., J. am. oil, chem. Soc., 32, 79 (1955)

(12) Rieche, A., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 637 (1958)

(13) Ostendorf, J.P., J. Soc. cosmet. chem., 16, 203 (1965)

(14) Hampson, J.W., Herb, S.F., und Magidman, P., J. am. oil. chem. Soc., 45, 443 (1968)

(15) Kommentar zur ph. H. V., 590

(16) Carless, J.E., Nixon, J.R., J. pharm. pharmacol, 9, 963 (1957)

(17) Geyer, R.P., Saslaw, J., Stare, F.J., J. am. oil. chem. Soc., 32, 528 (1955)

(18) Finholt, P., und Hopp, G., medd. norsk. farm. selsk., 19, 163 (1957)

(19) Finholt, P., und Hopp, G., medd. norsk. farm. selsk., 20, 33 (1958)

(20) Gray, P.P., J. stone, Food Industries, 11, 526 (1939)

(21) Kern, C.J., und Antoshkiw, Ind. Eng. chem., 42, 709 (1950)

(22) Jauslin, H., und Leupin, K., pharm. acta Helv., 35, 148, 217 (1960)

(23) Tadros, B.S., und Leupin, K., pharm. acta Helv., 40, 410, 419 (1965)

(24) Spetsig, L.O., acta chem. scand., 8, 1643 (1954)

(25) Spetsig, L.O., Arkiv för kemi, 14, 527 (1959)

(26) Mabrouk, A.F., und Dugan, J.R., J. am. oil. chem. Soc., 37, 486 (1960)

(27) Mabrouk, A.F., und Dugan, J.R., J. am. oil. chem. Soc., 38, 692 (1961)

(28) Nerlo, H., Sykut, W., und Podgorska, M., Lublin-polonia, sect. D 17 33 (1962) nach CA 59, 14205 b (1963)

(29) Carless, J.E., und Nixon, J.R., J. pharm. pharmacol, 12, 348 (1960)

(30) Finholt, P., pharm. acta Helv., 35, 333 (1960)

(31) Finholt, P., Hamre, K., und Paulssen, R.B., medd. norsk. farm. selsk., 24, 61 (1962) nach CA 58, 686 e (1963)

(32) Saunders, D.H., Coleman, J.E., Hampson, J.W., Wells, P.A., und Riemenschneider, R.W., J. am. oil. chem. Soc., 39, 434 (1962)

(33) Polister, B.H., und Mead, J.F., J. agric. Food, chem., 2, 199 (1954)

(34) Norcia, L.N., und Janusz, W.F., J. am. oil. chem. Soc., 42, 848 (1965)

(35) Marcuse, R., und Fredriksson, P.O., J. am. oil. chem. Soc., 46, 262 (1969)

(36) Saadat, A., und Leupin, K., pharm. acta Helv., 45, 119 (1970)

(37) Farmer, E.H., Trans. Faraday Soc., 38, 340 (1942)

(38) Farmer, E.H., Trans. Faraday Soc., 38, 356 (1942)

(39) Farmer, E.H., Koch, H.P., und Sutton, D.A., J. chem. Soc., 541 (1943)

(40) Farmer, E.H., Trans. Faraday Soc., 42, 228 (1946)

(41) Farmer, E.H., J. chem. Ind., 66, 86 (1947)

(42) Rieche, A., Angew. chem., 50, 520 (1937)

(43) Ingold, K.U., chem. rev., 61, 563 (1961)

(44) Organikum, VEB., Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 140 (1968)

(45) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, 9 (1952)

(46) Fieser-Fieser, org. chem., Verlag Chemie, 142, 226 (1968)

(47) Mahoney, L.R., Angew. Chemie, 15, 555 (1969)

(48) Bolland, J.L., und Ten Have, P., Trans. Faraday Soc., 43, 201 (1947)

(49) Bateman, L., Hughes, H., und Morris, A.L., Discuss. Faraday Soc., 14, 190 (1953)

(50) Bateman, L., und Gee, G., Trans. Faraday Soc., 47, 155 (1951)

(51) Bateman, L., Bolland, J.L., und Gee, G., Trans. Faraday Soc., 47, 274 (1951)

(52) Bateman, L., und Morris, A.L., Trans. Faraday Soc., 48, 1149 (1952)

(53) Bateman, L., und Morris, A.L., Trans. Faraday Soc., 49, 1026 (1953)

(54) Bolland, J.L., Trans. Faraday Soc., 44, 669 (1948); 46, 358 (1950)

(55) Bolland, J.L., und Gee, G., Trans. Faraday Soc., 42,236, 244 (1946)

(56) Kern, W., und Willersinn, H., Makrom. chem., 15, 1 (1955)

(57) Waters, W.A., Mechanisms of Oxidation of organic Compounds, London, Methuen & Co., LTD, New York: John Wiley & Sons INC, Seite 6 und folgende (1964)

(58) Edwards, J.O., Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience Publishers, New York/London, 111, 122 (1962)

(59) Reich, L., and Stivala, S.S., Autoxidation of hydrocarbons and Polyolefins Kinetics and Mechanisms, Mercel Dekker, INC., New York, 9, 32, 53 (1969)

(60) Fallab, S., Angew. Chem., 11, 505 (1967)

61) Forgó, I., und Büchi, J., Pharm. acta Helv., 45, 208 (1970)

(62) Schuler, W., Mayor, S., und Meier, R., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 62, 389 (1960)

(63) De Koning, A.J., und Silk, M.H., J. am. oil. chem. Soc., 40, 165 (1963)

(64) Palladina, O.K., und Stepanowa, K.S., Oel- und Fett-Industrie, 22, 16 (1956)

(65) Steinmann, G., Karajanni, S.P., die Pharmazie, 19, 704-707 (1964)

(66) Thaler, H., und Kleinau, H.J., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 70, 465 (1968)

(67) Möller, P., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 465 (1958)

(68) Bailey, A.E., Industrial oil and Fat Products, N.Y. (1951) nach (75)

(69) Handbook of chemistry and Physics, 42 ND Edition, 1960-1961, 1706, Chemical Rubber Publishing CO.

(70) Täufel, K., und Zimmermann, R., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 61, 836 (1959)

(71) Lundberg, W.O., Autoxidation and Antioxidants, Interscience Publishers, New York, 57, 88, 110, 249 (1961)

(72) Patton, Stuart et al, J. am. oil. chem. Soc., 36, 280 (1959)

(73) Münzel, K., schw. Apoth. Zt., 88, 697 (1950)

(74) Umbreit, W.W., Burris, R.H., und Stauffer, J.F., "Manometric Techniques", Burgess Publishing CO., 3d Edition 4 (1957)

(75) Becker, E., Gander, K.F., und Heimann, W., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 59, 599 (1957)

(76) Ramanathan, V., Sakuragi, T., und Kummerow, F.A., J. am. oil. chem. Soc., 36, 244 (1959)

(77) Sidwell, C.G., et al, J. am. oil. chem. Soc., 31, 603 (1954)

(78) Herting, D.C., und Drury, E-J.E., J. Nutrit., 81, 335 (1963)

(79) Täufel, K., und Serzisko, R., Nahrung 7, 606 (1964)

(80) Pokorny, J., Hladik, J., und Zeman, I., Die Pharmazie 23, 332 (1968)

CURRICULUM VITAE

Als Sohn des Landwirts Abdel Aziz El-Shanaoui und der Fathia El-Shanaoui wurde ich, Mohamed El-Shanaoui, am 28. August 1940 in Tanah-Dakahlia (Aegypten) geboren. Ich besuchte die Oberschule am Wohnort meiner Eltern und erlangte 1958 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1959 begann ich das Studium der Pharmazie an der Universität Wien, welches ich im Mai 1965 als Magister der Pharmazie abschloss. Anschliessend arbeitete ich in der Krebs-Apotheke in Wien bis Ende März 1966. Vom Herbst 1966 bis September 1967 arbeitete ich als Apotheker in der Schweiz. Im Oktober 1967 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Leupin mit der vorliegenden Dissertation. Das Nebenfachexamen legte ich in Organischer Chemie ab.

Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Bibel, Fuchs, Grob, Häring, Jentzsch, Leupin, Meyer, Moritsch, Seidel, Tschudi-Steiner, Vieböck, Wessely, Wichtl.